



Partial Translation of J. P. Application
No. Sho 59 (1984)-52487 B2

J.P. Publication No. Sho 59 (1984)-52487 B2

- 5 Title of the Invention: Anisotropic conductive elastomer sheet having
conductive property only in the direction of thickness and method of
manufacture thereof

Application Number: Sho 51(1976)-43597

Applicant: TORAY INDUSTRIES

- 10 Inventor: Jyunzo KASHIRO et al.

Translation of line 22 of column 2 through line 9 of column 2 of page 1

Claims

1. An anisotropic conductive elastomer sheet having an electric
15 conductive property only in a direction of the thickness of the sheet and an
insulating property in another direction,

wherein the elastomer sheet has a length that is substantially the
same as a thickness of the elastomer sheet having elasticity,

- 20 fiber substances having a conductive property and a ferromagnetic
property is added in an amount expressed by Y in the following relationship
formulae:

$$Y \leq 200 / X$$

$$0.1 \leq X \leq 2.0$$

- 25 wherein X denotes a thickness of the sheet as a product shown in unit of
millimeter, and Y denotes a number of fibers per one square millimeter of the
sheet, and

the fiber substances are oriented in the direction of the thickness of
the elastomer sheet.

- 30 2. A method for manufacturing an elastomer sheet having an electric
conductive property only in a direction of the thickness and an insulating
property in another direction, the method comprising:

- maintaining a fiber-dispersing mixed solution obtained by adding a
fiber substance having a conductive property and a ferromagnetic property
35 and having substantially the same length as the thickness of the sheet into
an undiluted solution polymer that can be cured to be formed into an
elastomer having an elasticity in an amount expressed by Y of the following

relationship formulae:

$$Y \leq 200 / X$$

$$0.1 \leq X \leq 2.0$$

5 wherein X denotes a thickness of a sheet as a product shown in unit of millimeter, and Y denotes a number of fibers per one square millimeter of the sheet; and

hardening the undiluted polymer solution that is a matrix in a state in which fibers are oriented in the direction of the sheet by applying the magnetic field.

10

Translation of lines 15–32 of column 4 of page 2

A certain limitation as to the addition amount of fibers is required. That is to say, when the addition amount of fibers is beyond a certain limit, fibers are remarkably tangled with each other due to the collision of fibers
15 when they are oriented by a magnetic field, thus producing an irregular conductive path in the direction of the surface of the sheet. As a result, it is not possible to obtain a sheet that can suitably be used as a connector. After various studies on this point have been performed, the present inventors have found that the sheet becomes a useful sheet only when the addition amount
20 of fibers is in the range expressed by Y of the following relationship formula (1):

$$Y \leq 200 / X$$

(Formula 1)

wherein X denotes a thickness of the sheet as a product shown in the unit millimeter and is in the range from 0.1 to 2.0, and Y denotes a number of
25 effective fibers being present in 1 mm² of the sheet.

For example, when a sheet having a thickness of 0.5 mm is manufactured by using a fiber having the length of 0.5 mm and the thickness of 6 μm, when the upper limit of the addition amount is calculated based on the formula (1), the value becomes only 1.13 volume%, which shows that this
30 limitation is very strict.

Translation of line 8 of column 5 to last line of column 6 of page 3

Example 1

A ferrite type stainless steel fiber having a diameter of 12 μm was cut
35 into staple fibers having an average length of 0.32 mm and standard deviation of length of 0.02 mm. 0.50 volume% of staple fibers were added in an undiluted solution of polyurethane rubber, followed by mixing and

degassing thereof. This solution was inserted between two 50 μ -thick polyester films with 0.32 mm-thick aluminum spacers sandwiched therebetween. When the mixed solution was inserted, the volume was determined so that the thickness of the liquid layer became 0.38 mm. A flat surface mold that also serves as a magnetic pole having the strength of magnetic field between the surfaces of mold of 3000 gauss when the interval of molds was 1.0mm was heated to 60°C. A film maintaining the above-mentioned mixed solution was inserted between the mold surfaces and allowed to stand for 5 minutes necessary to allow fibers to be oriented in the direction of the thickness of the sheet. Then, the mold was gradually closed with the magnetic field applied. Two hours after the insertion, the mold was opened, and an urethane rubber sheet was taken out. The appearance seen from the surface of the sheet was substantially transparent, and the entanglement of fibers was hardly found. The electric resistance of this sheet was 0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ in the direction of thickness and $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ or more in the lateral direction.

Example 2

A carbon fiber having a diameter of 6 μ and being electrically plated with nickel to the thickness of 0.2 μ was cut into staple fibers having an average length of 0.33 mm and standard deviation of length of 0.02 mm. 0.25 volume% of the staple fibers was added in an undiluted solution of low temperature curable silicon rubber, followed by mixing and degassing thereof. This mixed solution was inserted between two 50 μ -thick polyester films with 0.33 mm-thick aluminum spacers sandwiched therebetween. When the solution was inserted, the volume was determined so that the thickness of the liquid layer became 0.40 mm.

Hereinafter, the same operation as in the Example 1 was carried out, and a silicon rubber sheet was obtained. The appearance seen from the surface of the sheet was substantially transparent, and the entanglement of fibers was hardly found. The electric resistance of this sheet was 0.3 $\Omega \cdot \text{cm}$ in the direction of the thickness and $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ or more in the lateral direction.

Example 3

A carbon fiber having a diameter of 6 μ and being electrically plated with nickel to the thickness of 0.2 μ was cut into staple fibers having an

average length of 0.50 mm and standard deviation of length of 0.02 mm. (A) 0.8 volume% of staple fibers were added in an undiluted solution of low temperature curable silicon rubber, followed by mixing and degassing thereof. (B) 2.0 volume% of staple fibers were added in an undiluted solution of low temperature curable silicon rubber, followed by mixing and degassing thereof. Thus, two kinds of mixed solution were obtained.

Each mixed solution was inserted between two 50 μ -thick polyester films with 0.50 mm-thick aluminum spacers sandwiched therebetween. When the solution was inserted, the volume was determined so that the thickness of the liquid layer became 0.60 mm.

On a horizontal aluminum plate having a thickness of 1 mm, a film having the above-mentioned mixing solution was disposed. A pair of magnetic poles having a magnetic strength in the central portion between the magnetic poles were disposed so as to sandwich the aluminum plate and to make an angle of 45° with respect to the aluminum plate, and scanned on the undiluted solution repeatedly to thus promote the orientation of fibers. Thereafter, a film having the undiluted solution was subjected to the same operation as in Example 1. Thus, two kinds of silicon rubber sheets A and B were obtained.

The appearance seen from the surface of the sheet A was substantially transparent, and the entanglement of fibers was hardly found. The electric resistance of this sheet was 0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ in the direction of thickness and 10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}$ or more in the lateral direction.

The appearance seen from the surface of the sheet B shows that a large number of colonies in which fibers are entangled and the surface of the sheet B was not transparent. Furthermore, the electric resistance of the sheet B was 0.25 $\Omega \cdot \text{cm}$. Although the addition amount of conductive fibers is greater than that of the sheet A, the conductivity of the sheet B was rather lowered. Furthermore, in many places in the lateral direction of the sheet B, irregular continuities were found. Thus, the sheet B was not suitable as a multi-polar connector. In this case, the addition amount of fibers accepted by the above-mentioned formula (1) is 1.3 volume%, and when the fibers are added in an amount beyond the formula (1), a sheet having a conductivity only in the direction of the thickness cannot be obtained.

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-52487

⑤Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ②④④公告 昭和59年(1984)12月20日
 H 01 B 5/16 7227-5E
 13/00 7037-5E
 // H 01 R 11/01 6625-5E 発明の数 2

(全 3 頁)

1

2

⑤④厚み方向にのみ導電性を有する異方導電性エラストマーシート及びその製法

②①特 願 昭51-43597

②②出 願 昭51(1976)4月19日

②⑤公 開 昭52-126794

④③昭52(1977)10月24日

⑦②発 明 者 賀代 純三

大津市蜷谷13-18

⑦②発 明 者 松ヶ迫 憲二

大津市園山2-6-15-1

⑦②発 明 者 片岡 俊郎

大津市園山2-10

⑦①出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

⑥⑥参考文献

特 開 昭51-93393 (JP, A)

特 開 昭52-65892 (JP, A)

⑦⑦特許請求の範囲

1 弾力性を有するエラストマーシートの厚みと実質上同等の長さを有し、導電性と強磁性を有する繊維状物体が下式のYで示される範囲内の量で添加されており、かつ該繊維状物質が該エラストマーシートの厚み方向に配向されてなる、シートの厚み方向にのみ電気の導体であり他の方向には絶縁性を有する異方導電性エラストマーシート。

$$Y \leq \frac{200}{X} \quad 0.1 \leq X \leq 2.0$$

但し、Xはミリメートル単位で表わした製品シートの厚みであり、Yはシートの1平方ミリメートルに存在する繊維の数を表わす。

2 硬化して弾力性を有するエラストマーを形成し得る液状のポリマー原液の中に、導電性と強磁性とを有し、かつ該シートの厚みと実質上同等の長さをも有する繊維状物体を下式のYで示される範囲内で添加混合してえたる繊維分散混合液をシー

ト状に保持し、磁界を作用させて繊維をシートの厚み方向に配向させた状態でマトリックスであるポリマー原液を硬化させる事を特徴とする厚み方向にのみ電気の導体であり、他の方向には絶縁性を有するエラストマーシートの製造方法。

$$Y \leq \frac{200}{X} \quad 0.1 \leq X \leq 2.0$$

但し、Xはミリメートル単位で表わした製品シートの厚みであり、Yはシートの1平方ミリメートルに存在する繊維の数である。

10 発明の詳細な説明

本発明はその厚み方向には自由に電気を通すが平面方向には絶縁体であるエラストマーシート及びその製法に関するものである。このような機能を有するエラストマーシートはこれをはさんで圧着するのみで多数の電極を確実に、かつ同時、独立に結合することができるので一種のコネクター材料として有用であることが知られている。このような機能を有するエラストマー材料としては、絶縁性エラストマーシートと導電性微粒子を配合した導電性エラストマーシートとを交互に多数積層接着したものを積層面に直角にスライスしたものや、エラストマーシートの中に、シートに圧縮力が加わった時に初めて粒子間の接触が行われるように調節された量の導電性微粒子を添加したものなどが知られている。しかしこれらのものは、電極の配置形態に制限があつたり、圧縮力依存性が大きい等の欠点があつた。このような機能を有するエラストマーシートの理想的な形態は、エラストマーシートの中にシート面と垂直方向に導通路が相互に独立に、かつ無数に存在しているものであるといえる。このような理想的形態を追求した結果、本発明者らはこの発明に到達したものである。

すなわち、本発明は弾力性を有するエラストマーシートの厚みと実質上同等の長さを有し、導電性と強磁性を有する繊維状物体が下式のYで示される範囲内の量で添加されており、かつ該繊維状

3

物質が該エラストマーシートの厚み方向に配向されてなるシートの厚み方向にのみ電気の導体であり他の方向には絶縁性を有する異方導伝性エラストマーシートに関するもので、ここで

$$Y \leq \frac{200}{X} \quad 0.1 \leq X \leq 2.0$$

但しXはミリメートル単位で表わした製品シートの厚みであり、Yはシートの1平方ミリメートルに存在する繊維の数を表わす。

本発明のエラストマーシートは次のように製造せられる。すなわち、導伝性と強磁性との兼有し、該シートの厚みと実質上同等の長さを有する繊維状物体をエラストマー原液の中に分散せしめたものをシート状に保持し、磁界を作用させて繊維をシートの厚み方向に配列せしめ、この配列を保持したままエラストマーの硬化を進行せしめる。このようにして得られたエラストマーシート中には導伝性の繊維が無数にかつ、シート面に垂直に配列して分散しており、かつ各々の繊維はシートの表面から裏面に貫通する電気の導通路を形成している。このような特異な形態に起因してこのシートは厚み方向には自由に電気を通すが、横方向にはマトリックスとして用いた成分と実質上同等の絶縁性を有している。

これに用いる繊維の材質は鉄、ニッケル、コバルトあるいは磁性合金などの如く、同一物質が導電性と強磁性とを兼用するものが最も好ましい。あるいは上記の素材を一成分とする複合繊維も用いられる。たとえば、形態付与の為にガラス繊維、炭素繊維、合成繊維等を用いこれらの表面上記の磁性金属を被覆したものや、電気的性質や化学的安定性を向上させるために、金や銀を表面にメッキするとか、あるいは逆に銅繊維の上に磁性金属を被覆させるなども有用な手段である。導伝性を担当する物質と磁性を担当する物質とが全く異なっていることも可能である。このような例としてはフェライト微粉末を含有せしめたる合成樹脂繊維に銀をメッキしたものなどがある。

繊維の太さには特に明確な制限はないが、コネクターとして使用する場合、圧縮した時に本発明のエラストマーシートが弾性的に変形しえるような太さであればよく、シートの厚さによつても異なり一般的にシート厚みが厚いと太めの繊維でも十分使用できシートが薄くなるに従つて、細い繊維を使用する事が望ましい。太さの目安の一例と

4

しては一般的に 5.0μ 以下、好ましくは 25μ 以下の太さのものをを用いるのが好ましい。

安定な導電性をうる為には繊維の長さは重要な因子であり、各繊維が導通に有効である為にはその繊維が実質上シートの厚みと同等の長さを有する事が必要であり、より具体的にはシート厚みの0.9倍から2.0倍の範囲にある必要がある。好ましくは1.0倍から1.5倍の範囲、特に好ましいのは1.0倍から1.1倍の範囲であり、シートの厚みと全く等しいかそれよりごくわずかに長いものが特に好ましい。0.9倍より短いものは導通路としての効率が著しく低下し、無意味な存在となる。2.0倍より長いものはからみあいの原因になるので積極的にとりのぞくことが望ましい。

繊維の添加量についてもある種の限定が必要である。即ち繊維の添加量がある限度をこえると、磁界による配向時に相互の衝突による繊維のからみあいが増大し、シートの面方向に不規則な導通路が生じるのでコネクターとして有用なシートが得られなくなる。この点について種々検討した結果、本発明者らは繊維の添加量が下記の式(1)に示される範囲にある時にのみコネクターとして有用なシートたりうることを見出した。

$$Y \leq \frac{200}{X} \quad (1)$$

但しXはミリメートル単位であらわしたシートの厚みであつて0.1から2.0の範囲にあり、Yはシート 1mm^2 に存在する有効繊維の数である。

たとえば、長さが 0.5mm 、太さが 6μ の繊維を用いて厚さ 0.5mm のシートを作成する場合の繊維添加量の上限を(1)式にもとづいて算出すると、わずかに1.13容積パーセントになり、この制限が非常にきびしいものであることが判る。

これに用いられるマトリックス成分の要件としてはポリマー、プレポリマー、あるいはモノマーのいずれかの段階で前記の磁生物質のキュリー点以下の温度において、前記の繊維を分散せしめるのに十分な溶融流動性を有し、重合あるいは固化によつて弾性ポリマーを形成するものであればよい。

室温で液状のモノマーやプレポリマーが得られ、低温で重合してエラストマーとなるシリコンゴムやウレタンなどは操作上特に好適である。

エラストマーを用いる事により、これをはさんで圧着するのみで多数の電極を確実に接続するこ

5

とができ、電極に凹凸があつたり、少々のごみが付着していても、エラストマーであるためひつたりと密着し、接続不良をおこすことが極めて少なくなる。もし、マトリックスが硬い樹脂であると電極に凹凸があつたり硬いごみが付着していたりすると、圧力をかけても密着せずに接続不良等をおこす。

実施例 1

直径 12μ のフェライトタイプのステンレススチール繊維を切断してえた平均長さ 0.32mm 、長さの標準偏差 0.02mm の短繊維をポリウレタンゴム原液に 0.50 容積パーセント添加、混合、脱泡し、この混合液を 0.32mm の厚さのアルミスペーサーをはさんだ2枚の厚さ 50μ のポリエステルフィルムの中に、液層の厚さが 0.38mm になるように容量を定めて注入した。金型間隔が 1.0mm の時に金型面間の磁界の強さが 3000 ガウスである磁極兼用の平面金型を 60°C に加熱し、この金型面間に上記の混合液を保持したフィルムを挿入し、繊維をシートの厚み方向に配向させるに必要な5分間経過後に磁界を作用させたまま徐々に金型を閉じた。挿入から2時間後に金型を開いて、ウレタンゴムシートをとりだした。シートの表面からの外観は実質上透明であり、繊維のからみあいほとんど認められなかつた。このシートの電気抵抗は厚み方向には $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ であり、横方向には $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であつた。

実施例 2

0.2μ の厚みにニッケルを電気メッキした直径 6μ の炭素繊維を切断して得た平均長さ 0.33mm 、長さの標準偏差が 0.02mm の短繊維を低温硬化型シリコーンゴム原液に 0.25 容積パーセント添加、混合、脱泡し、この混合液を 0.33mm の厚さのアルミスペーサーをはさんだ2枚の厚さ 50μ のポリエステルフィルムの中に液層の厚みが 0.40mm になるように容量を定めて注入した。

以後実施例1と同様の操作をほどこして、シリコーンゴムシートをえた。シートの表面からの外観は実質上透明であり繊維のからみあいほとんど

6

と認められなかつた。このシートの電気抵抗は厚み方向には $0.3\Omega\cdot\text{cm}$ であり、横方向には $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であつた。

実施例 3

0.2μ の厚さにニッケルを電気メッキした直径 6μ の炭素繊維を切断してえた平均長さ 0.50mm 、長さの標準偏差が 0.02mm の短繊維を低温硬化型シリコーンゴム原液に、(A) 0.8 容積パーセントおよび(B) 2.0 容積パーセント、添加；混合、脱泡して二種類の混合液を作つた。

それぞれについて、 0.50mm の厚さのアルミスペーサーをはさんだ2枚の厚さ 50μ のポリエステルの中に液層の厚みが 0.60mm になるように容量を定めて注入した。

厚さ 1mm の水平なアルミ板の上に、上記の混合液を保持したフィルムをおき、磁極間の中央部の磁界の強さが 1500 ガウスの1対の磁極をアルミ板をはさみ、かつアルミ板と 45° の角度をなすように設置し、原液上をくりかえし走査させて繊維の配向を促進した。しかる後に原液を保持しているフィルムについて実施例1と同様の操作によつて2種類のシリコーンゴムシートをえた。

シートAは表面からの外観は実質上透明であり、繊維のからみあいほとんど認められなかつた。このシートの電気抵抗は厚み方向には $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ であり、横方向には $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であつた。

シートBは表面からの外観は繊維のからみあいの集落が多発しており、不透明であつた。またこのシートの電気抵抗は、導電繊維の添加量がシートAよりも大であるにもかかわらず、 $0.25\Omega\cdot\text{cm}$ であつて、導通性はむしろ低下している。しかも横方向にところどころ不規則な導通があり、多極の同時コネクターとしては不適格なものであつた。前述の(1)式により許容される添加量はこの場合、 1.3 容量パーセントであり、これを越えて繊維を添加すると厚み方向にのみ導通性のあるシートをうるができないという事例である。